

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift
⑪ DE 3445904 A 1

⑳ Aktenzeich n: P 34 45 904.9
㉔ Anmeldetag: 15. 12. 84
㉕ Offenlegungstag: 7. 8. 86

⑤ Int. Cl. 4:
C 07 B 61/00
C 07 C 19/045
C 07 C 17/02
B 01 J 10/00 v

DE 3445904 A 1

⑦1 Anmelder:
Dynamit Nobel AG, 5210 Troisdorf, DE

⑦2 Erfinder:
Piotrowski, Bernhard, Dipl.-Ing. Dr., 5204 Lohmar,
DE; Hofmann, Gerhard, 5206
Neunkirchen-Seelscheid, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren und Vorrichtung zur Durchführung von heterogenen, stofftransportlimitierten Reaktionen

Es werden ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Durchführung von heterogenen, stofftransportlimitierenden Reaktionen mit einem in der flüssigen, katalysatorhaltigen Reaktionsphase enthaltenen, gegebenenfalls gelösten, und einem gasförmigen Reaktanden beschrieben, bei welcher die Reaktanden von oben nach unten zunächst in einen statischen Mischer eingeleitet werden. Nach Dispergierung der flüssigen mit der gasförmigen Phase erfolgt die Einleitung in den Reaktor. Im Mischer wird bereits die Reaktion mit einer Energiedissipationsdichte von mehr als 10 kW/m³ induziert. Im Reaktor wird die Dispersion in ein Innenrohr geleitet, nach Auftreffen auf eine Umlenkung entsteht außerhalb des Innenrohrs eine von unten nach oben gerichtete Strömung. Im Betriebszustand beträgt im Reaktor die Energiedissipationsdichte vorzugsweise mindestens 0,05 kW/m³. Durch geeignete Auswahl der geometrischen Verhältnisse im Reaktor wird vermieden, daß eine Blasenkoaleszenz und damit Phasentrennung eintritt.

DE 3445904 A 1

Troisdorf, den 29.11.1984
OZ: 84064 (4381) Me/P.

1 Patentansprüche:

1. Verfahren zur Durchführung von heterogenen, stoff-
transportlimitierenden Reaktionen mit einem in der
flüssigen, katalysatorhaltigen Reaktionsphase ent-
haltenen, gegebenenfalls gelösten, und einem gas-
förmigen Reaktanden mittels einer Vorrichtung, wel-
che einen Reaktor mit einem Innenrohr, einer Zu-
leitung der Reaktanden und einem Austritt aufweist,
dadurch gekennzeichnet, daß
- a)
beide Reaktanden von oben nach unten zunächst in
einen statischen Mischer (3), in welchem eine Dis-
pergierung der flüssigen mit der gasförmigen Phase
stattfindet, und anschließend in den Reaktor (6) ein-
geleitet werden,
- b)
die Dispergierung und Induzierung der Reaktion mit
einer Energiedissipationsdichte von mehr als 10 kW/m^3
bis zu einem Umsatz von mindestens 60% im Mischer
(3) erfolgt,
- c)
die noch nicht vollständig umgesetzte Gas/Flüssig-
Dispersion in das Innenrohr (4) des Reaktors (6)
geleitet wird und hierbei eine Zirkulationsströmung
von oben nach unten bewirkt, deren Geschwindigkeit
gleich der Steiggeschwindigkeit der Gasblasen beim
Eintritt in das Innenrohr oder größer als diese ist,
- d)
die Reaktorflüssigkeit durch eine Umlenkung (7)
außerhalb des Innenrohres nach oben geleitet wird,

- u n d
e)
- 1 der Austritt der Reaktionsprodukte und der Kreislaufprodukte am Boden des Reaktors erfolgt.
- 5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gas/Flüssig-Dispersion nach dem Verlassen des Mixers (3) eine konische Düse (8) durchströmt.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß außerhalb des statischen Mixers (3) im Betriebszustand im Reaktor (6) die Energiedissipationsdichte mindestens $0,05 \frac{\text{kW}}{\text{m}^3}$ beträgt.
- 15 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als in der Reaktionsphase enthaltener Reaktand Chlor und als gasförmiger Reaktand Ethylen eingesetzt wird.
- 20 5. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 4, welche einen Reaktor mit einem Innenrohr, einer Zuleitung der Reaktanden und einem Austritt aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß sich im oberen Teil des Reaktors (6) ein statischer
- 25 Mixer befindet, an dessen unterem Ende eine konische Düse angebracht ist, wobei das Verhältnis des Durchmessers D_i des Innenrohres (4) zum Durchmesser D_D des Düsenaustritts der Düse (8) im Bereich von $10 \leq (D_i/D_D)^2 \leq 80$ liegt.
- 30 6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Länge L_i des Innenrohres (4) zum Durchmesser D_i des Innenrohres (4) im Bereich von $10 \leq \frac{L_i}{D_i} \leq 30$ und das Verhältnis des Durchmessers D_i
- 35

1 des Innenrohres (4) zum Durchmesser D des Reaktors (6)
im Bereich von $0,4 < \frac{D_i}{D} < 0,9$ liegt.

7. Vorrichtung nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekenn-
5 zeichnet, daß der Reaktor (6) zylindrisch ist.

10

15

20

25

30

35

Troisdorf, den 29.11.1984
OZ: 84064 (4381) Me/P.

1

DYNAMIT NOBEL AKTIENGESELLSCHAFT
5210 Troisdorf

- 5 Verfahren und Vorrichtung zur Durchführung von heterogenen, stofftransportlimitierenden Reaktionen

10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Durchführung von heterogenen, stofftransportlimitierenden Reaktionen gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

15 Die Direktchlorierung von Ethylen und Chlor zu 1.2-Dichlorethan (EDC) in einem flüssigen, katalysatorhaltigen Produktstrom aus EDC kann beispielhaft für den Reaktionstyp einer heterogenen, exothermen und stofftransportlimitierenden Reaktion angesehen werden (Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 9 [1975], Seite 426 - 427).

20

25 Der Reaktionsumsatz, d.h. der Umsatz der Reaktanden zu dem gewünschten Produkt, und die Selektivität einer Reaktion können durch Maßnahmen zur Verbesserung des Stoff- und Wärmetransports verbessert werden. So werden z.B. auch bei den bekannten Vorrichtungen zur Durchführung

1 der Direktchlorierung zu EDC Reaktionsbedingungen angestrebt, bei denen die Reaktanden und hierbei insbesondere Ethylen in möglichst einheitlicher, feinverteilter Gas/Flüssig-Dispersion vorliegen.

5

Ein wesentliches gemeinsames Merkmal der für diesen Reaktionstyp bekannten Vorrichtungen ist darin zu sehen, daß die im Produktstrom mehr oder weniger teilweise gelösten Reaktanden Chlor und Ethylen grundsätzlich von unten in den Reaktor eingeleitet werden, mit der in Zirkulation gebrachten flüssigen Reaktionsphase in einem Innenrohr zentral nach oben transportiert werden, dabei an die Phasengrenze zwischen flüssigem Produkt und Dampf-
10 raum am Kopf des Reaktors gelangen und teilweise aus der katalysatorhaltigen, flüssigen Reaktionsphase entweichen oder auch zum Teil mit der abwärts führenden Flüssigkeitsbewegung außerhalb des Innenrohres wieder nach unten transportiert werden. Bei dieser Verfahrensweise kann das unerwünschte und den Reaktionsumsatz beeinflussende Heraus-
15 treten der gasförmigen Reaktanden aus der flüssigen Reaktionsphase in den Dampfraum des Reaktors nicht vollständig vermieden werden. In Fig. 1 ist schematisch eine bekannte Vorrichtung dargestellt. Sie besteht in der gezeigten Ausführung aus einem zylindrischen Reaktionsge-
20 fäß 6, einer Zuleitung der Reaktanden, wie z.B. einer Zuleitung 1 mit Chlor und einer Zuleitung 2 mit gasförmigem Ethylen, welche in einem Verteiler 9 gemischt und über diesen von unten in den Reaktor eingeleitet werden, einem Innenrohr 4, einem Austritt 5 für das Reaktionsprodukt und
25 die im Reaktionsprodukt gelösten bzw. mit diesem dispergierten Bestandteile, einer Pumpe 10 für den Transport der aus dem Reaktor austretenden flüssigen Phase und einem Austritt 11 für die gasförmigen Bestandteile.

- 2a -

- 1 Unter konstanten Reaktionsbedingungen, wie z.B. Konzen-
trationen (Gasanteil), Temperatur usw., wird dieser Ent-
zug der gasförmigen Reaktanden aus der flüssigen Reak-
tionsphase maßgebend von der Blasengröße und -verteilung
5 im Innenrohr, der Aufwärtsgeschwindigkeit der Gas-Flüssig-
Dispersion im Innenrohr und der Flüssigkeitsstandhöhe
bestimmt. Die zur Erzeugung einer hohen volumenspezifi-
schen Stoffaustauschfläche erforderliche Energiedissi-
pationsdichte kann wie in der EP-OS 0075 742 und der
10 DE-PS 33 40 624 beschrieben erreicht werden (zum Begriff
der Energiedissipationsdichte siehe Ullmanns Enzyklopädie
der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 3 1973 , S. 358 -
360). In diesem Zusammenhang ist insbesondere bei Gas/
Flüssig-Dispersionen, die zur Koaleszenz

15

20

25

30

35

- 8 -

- 1 neigen, wie beispielsweise die Ethylen/EDC-Dispersion, der Aspekt einer homogenen Verteilung bei hinreichend großer Energiedissipationsdichte in der flüssigen Phase von Bedeutung. Die Forderung wird von den Verfahren gemäß den genannten Schutzrechten nur zum Teil erfüllt, so daß bei stöchiometrischer Zugabe nicht umgesetzte gasförmige Reaktanden im Gasraum am Kopf des Reaktors anfallen.
- 10 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zu entwickeln, bei der die vorher beschriebenen Nachteile einer inhomogenen Energiedissipationsdichte während der Reaktion und das unerwünschte Aus-
- 15 treten der Reaktanden aus der Reaktionsphase nicht auftreten und damit eine höhere Raumzeitausbeute in der Vorrichtung ermöglicht wird.

Diese Aufgabe wird gemäß den kennzeichnenden Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst. In den Unteransprüchen

20 sind vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung dargestellt.

Gemäß der Erfindung wird die flüssige mit der gasförmigen Phase in einem statischen Mischer dispergiert und anschließend in einen Reaktor eingeleitet. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird erreicht, daß die Dispergierung und Induzierung der Reaktion mit einer Energiedissipationsdichte von mehr als 10 kW/m^3 bis zu einem

25

30 Umsatz von mindestens 60% erfolgt. Die erhaltene Gas/Flüssig-Dispersion wird derart von oben in ein Innenrohr des vollständig mit flüssigem Reaktionsprodukt gefüllten Reaktors eingeleitet, daß durch Impulsaustausch der Reaktorinhalt eine Zirkulationsbewegung zentral nach unten

35 und in den Randzonen über eine Umlenkung nach oben aus-

1 führt. Die nahezu vollständig umgesetzten Reaktanden ver-
lassen den Reaktor an der tiefsten Stelle als nahezu
blasenfreie Reaktionsflüssigkeit. Bei der erfindungsge-
mäßigen Vorrichtung werden die geometrischen Verhältnisse
5 zwischen dem Innenrohr- und dem Reaktordurchmesser so
gewählt, daß der Flüssigkeitsstrom im Innenrohr mit einer
Geschwindigkeit nach unten strömt, die gleich der oder
größer ist als die Steiggeschwindigkeit der entsprechen-
den Gasblasen mittlerer Größe beim Verlassen des statischen
10 Mischers, um eine Blasenkoaleszenz und damit eine
Phasentrennung im Reaktor zu vermeiden. Für die Strömung
außerhalb des Innenrohres gilt ebenfalls die Bedingung,
daß die Geschwindigkeit des - in diesem Fall nach oben
gerichteten - Flüssigkeitsstroms größer als die Steigge-
15 schwindigkeit der in diesem Strom enthaltenen Gasblasen
mittlerer Größe ist.

Dies wird besonders einfach durch die vorzugsweise Aus-
gestaltung der Erfindung gemäß den Ansprüchen 2, 5 und
20 6 erreicht. Die Gas/Flüssig-Dispersion durchströmt nach
dem Verlassen des Mischers eine konische Düse. Das Ver-
hältnis des Durchmessers D_i des Innenrohres zum Durch-
messer D_d des Düsenaustritts dieser Düse liegt im Bereich
von $10 < (D_i/D_d)^2 < 80$. Das Verhältnis der Länge L_i des
25 Innenrohres zum Durchmesser D_i des Innenrohres liegt im
Bereich $10 \leq L_i/D_i \leq 30$, das Verhältnis des Durchmessers
 D_i des Innenrohres zum Durchmesser D des Reaktors im
Bereich $0,4 < D_i/D < 0,9$.

30 Statt der konischen Düse kann auch ein anderer Hohl-
körper mit verengtem Querschnitt bei der erfindungsge-
mäßigen Vorrichtung verwendet werden.

Vorzugsweise beträgt beim erfindungsgemäßen Verfahren
35 gemäß Anspruch 3 außerhalb des statischen Mischers im

1 Betriebszustand im Reaktor die Energiedissipationsdichte mindestens $0,05 \text{ kW/m}^3$.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nach Anspruch 4 vorzugsweise mit Chlor als in der Reaktionsphase enthaltenem
5 Reaktanden und Ethylen als gasförmigem Reaktanden eingesetzt. Es kann jedoch vorteilhaft auch für andere Reaktionen verwendet werden, wie z.B. Oxidationsreaktionen in der Flüssigphase (beispielsweise Oxidation von i-Butan zu
10 tert. Butylhydroperoxid, p-Xylol zu Terephthalsäure, Ethylen zu Acetaldehyd), Chlorierungen (beispielsweise von Toluol), Carbonylierungen und Hydrierungen.

In vorteilhafter Ausgestaltung nach Anspruch 7 ist der Reaktor zylindrisch. Er kann jedoch auch eine andere Form
15 aufweisen, z.B. konisch ausgebildet sein.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand der Zeichnung und eines Beispiels näher erläutert.

20 In Fig. 2 ist schematisch die erfindungsgemäße Vorrichtung dargestellt. Sie besteht in der gezeigten Ausführung aus einem zylindrischen Reaktionsgefäß 6, in welchem das Reaktions- gleich dem Füllvolumen ist, einer von oben nach unten gerichteten Zuleitung der Reaktanden,
25 wie z.B. einer Zuleitung 1 mit in EDC gelöstem Chlor und einer Zuleitung 2 mit gasförmigem Ethylen, einem statischen Mischer 3, in dem die flüssige mit der gasförmigen Phase dispergiert, die Reaktion induziert wird und die Reaktion zum größten Teil unter Aufwendung einer hohen
30 und einheitlichen Energiedissipationsdichte $> 10 \text{ kW/m}^3$ abläuft. Die noch verbleibende reaktive Gas/Flüssig-Dispersion wird vorteilhafterweise über eine konische Düse 8 in ein Innenrohr 4 geleitet, das zentral angeordnet und vollständig mit Reaktionsflüssigkeit, wie z.B. EDC,
35 gefüllt ist. Durch Impulsaustausch zwischen der Dispersion aus dem Mischer 3

1 und dem Inhalt des Reaktors wird eine Zirkulationsströmung erzeugt, die im Innenrohr 4 nach unten gerichtet ist und durch eine Umlenkung 7 außerhalb des Innenrohrs nach oben geführt wird.

5

Das Verhältnis des Durchmessers D_i des Innenrohres zum Durchmesser D des Reaktors wird so gewählt, daß die Strömungsgeschwindigkeit im Innenrohr zumindest gleich der, vorzugsweise größer ist als die Steiggeschwindigkeit
10 der Gasblasen beim Eintritt in das Innenrohr 4. Die mittlere Verweilzeit ergibt sich zwangsläufig für alle Gasblasen aus der Zeitdauer im Innenrohr und im Ringraum außerhalb des Innenrohres und wird von der Länge des Innenrohres und den entsprechenden Zirkulationsgeschwindigkeiten innerhalb und außerhalb des Innenrohres durch
15 die Wahl geeigneter Durchmesser-Verhältnisse $0,4 \leq D_i/D \leq 0,9$ bestimmt.

Das Reaktionsprodukt und die mit dem Chlor eingebrachte Kreislaufmenge sowie nicht umgesetzte Anteile an Reaktanden und Inertbestandteile der Reaktanden, wie z.B. Stickstoff, Wasserstoff und Kohlendioxid, werden am Austritt 5 aus dem Reaktor geleitet.

25

Beispiel:

Eine chlorhaltige EDC-Lösung, bestehend aus $20 \text{ m}^3/\text{h}$ EDC, in der 400 kg/h Chlor gelöst sind, wird über die Zuleitung 1 mit 153 kg/h Ethylen über die Zuleitung 2 in den statischen Mischer 3 geleitet. Durch den Reaktionsumsatz der exothermen Reaktion wird die chlorhaltige EDC-Lösung von 99°C auf 122°C beim Verlassen dieser Reaktionszone erwärmt. Am Austritt 5 des Reaktors wird eine Produkttemperatur von 132°C bei einem Ethylenumsatz von etwa 98% gemessen.

35

-11-
- Leerseite -

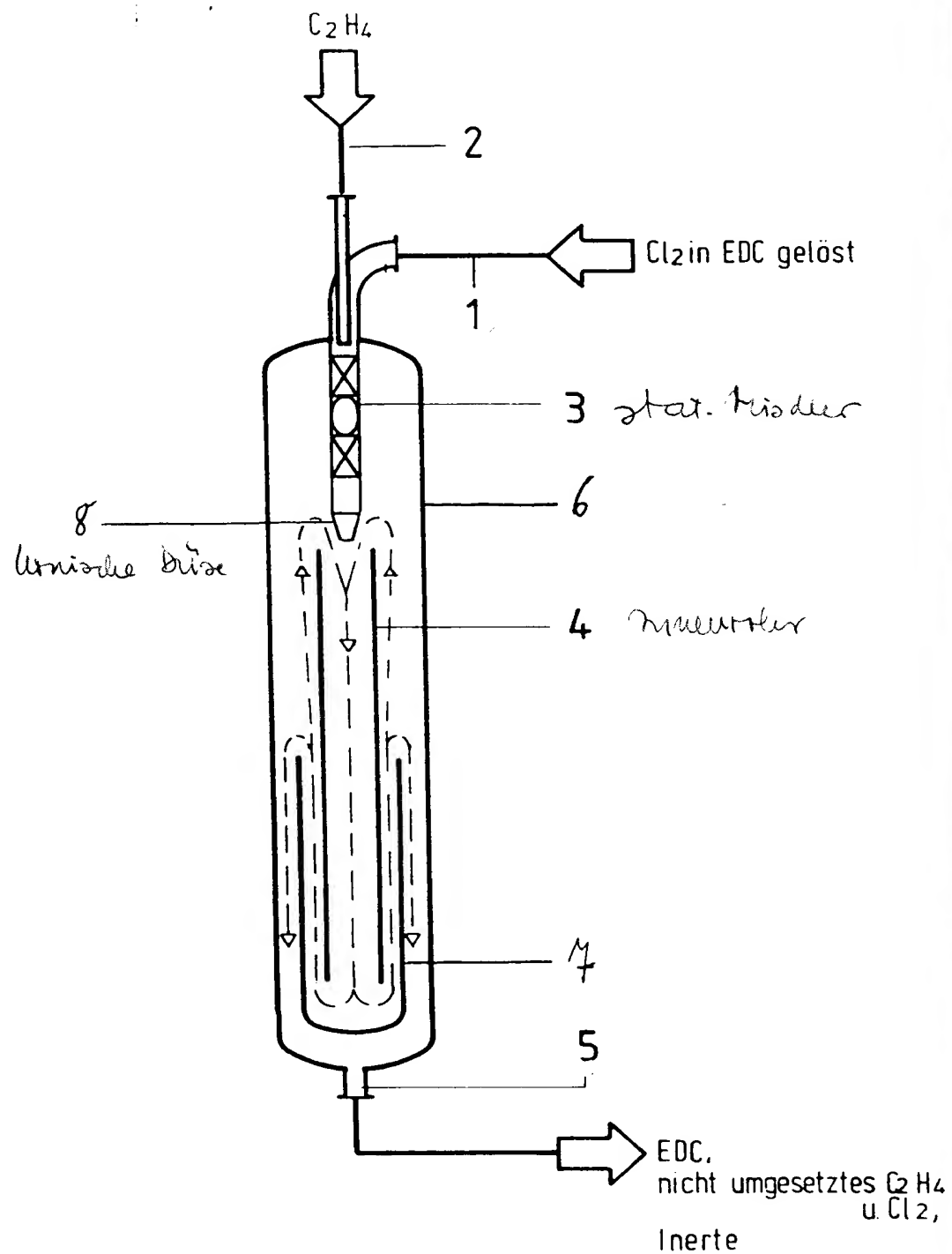


Fig. 2

Nummer:

34 45 904

Int. Cl. 4:

C 07 B 61/00

Anmeldetag:

15. Dezember 1984

Offenlegungstag:

7. August 1986

EDC-Dampf,
nicht umgesetztes C_2H_4 u. Cl_2 ,
Inerte

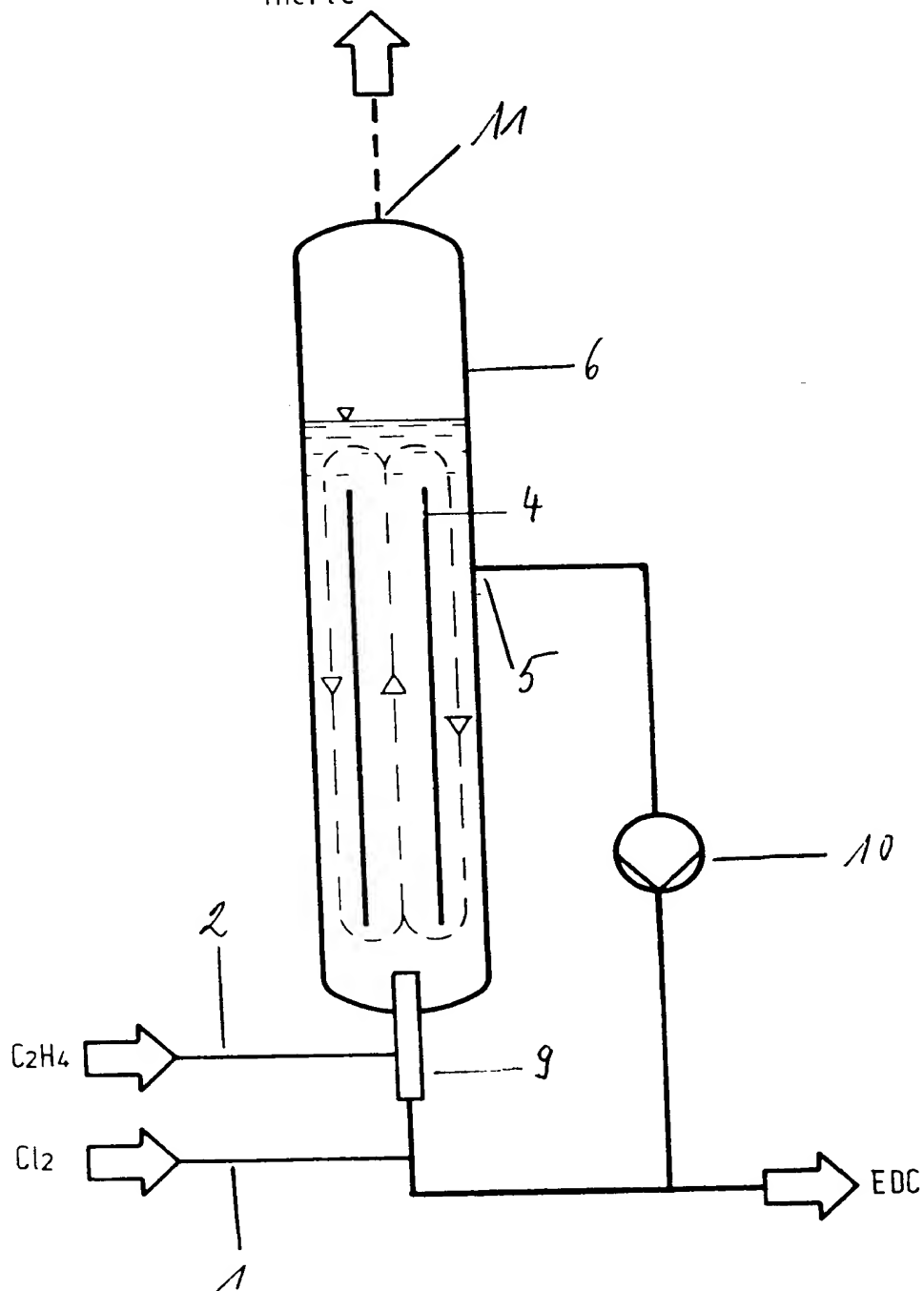


Fig. 1